



(200件) 第 許
特許出願登録に付
A) (登録出願登録出願)

昭和48年4月7日

特許出願官 三宅 幸夫 様

1. 発明の名称

前駆イソインドリノン類の製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 明細書

4. 生産者 松下電器産業株式会社

5. 委託者 大日本イソインドリノン類の製法 (2名)

6. 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿3丁目3番5号

名義 大日本イソインドリノン類の製法

代表者 田中勝也

7. 依付書類の目録

1) 例 説 1 頁

2) 図 説 2 頁

3) 細 葉 4 頁

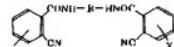
明細書

1. 発明の名称

前駆イソインドリノン類の製法

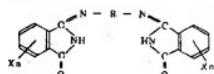
2. 特許請求の範囲

1. 一般式



で表わされる化合物Rを分子内転位することを特徴とする

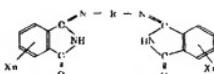
一般式



を有する前駆イソインドリノン類の製法。」

3. 前記の如き一般式で表わされる化合物Rと化合物R'の合

物を単離し反応させたのち、水又は油で処理することを特徴とする一般式



を有する前駆イソインドリノン類の製法。

(式中Xnは-アロゲン基子、-H2O又は1乃至4の数値、Rは直

接結合或いは二価の芳香族を、各黒字を示す。)。

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 49-128933

⑫ 公開日 昭49.(1974)12.10

⑬ 特願昭 48-40333

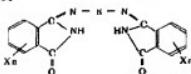
⑭ 出願日 昭48(1973)4.11

審査請求 未請求 (全9頁)

序内整理番号 ⑮ 日本分類

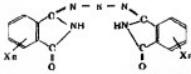
7132 47 23 A0

2. 一般式



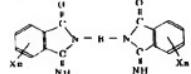
で表わされる化合物Rを分子内転位することを特徴とする

一般式



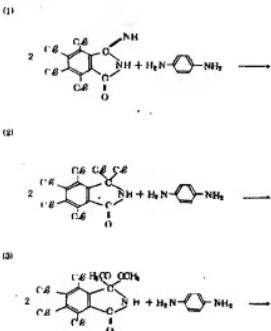
を有する前駆イソインドリノン類の製法。

3. 一般式



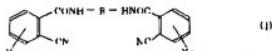
3 発明の特徴な概要

従来、イソインドリノン誘導体の製法としては、芳香核に3組以上のハロゲンをもつイソインドリン-1-オントヨリ脱1アミノ化合物との反応、例えば



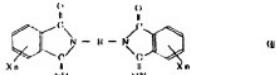
本発明者はこれらを克服し、反応が容易に進行し、高収率、高濃度で着色剤の帶めて強いイソインドリノンを製得する方法を確立した。

即ち、本寄附の方法は一覧式



(式中、Xはハロゲン原子、nは0又は1乃至4の整数、Rは直鎖錠、あるいは二価の芳香族錠、複数個を含む。)で表わす。

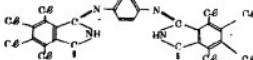
- 10 -



(或中、X₄、n₂、同样例解二图或其四上)下有和尾几的化简解

の日本版

特圖 B49-128933 : 2



の軸脚を得る方法(特公昭3-4-4482、特公昭3-6-5826、特公昭3-6-4521)及び、芳香族に連鎖基を有しない複数の2個のヘロダゲンを有するイソインドリン-1-オニと2種の芳香族ジアミンとの反応で、反応式が(1)で表わされる方法(本願特許2,537,852)が公知である。しかしながらこれららの方法によつてイソインドリンノン酸誘導体を得るときは、脂肪中間体であるイソインドリン-1-オニを調達する上で、原料であるハロゲン化フタルイミド、9-アセト基安息香酸ニカルシウムが入手し難いこと、ハロゲン化フタルイミドを原料とした場合には高率で高純度の中間体が得にくいくことに制約を受け、これらの方法は工業上問題がある。

又はこれらの混合物を有機溶剤中に懸拂し、この懸濁液及び
モル比以上のアルカリ金属を含む塩水を、粉末、浴槽又は熱
湯で調合し、ついで水または酸で洗浄することにより過剰で
ある。

アルカリ金属を含む化合物として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムの組み水酸化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート、リチウムメチラート、ツリリウムコレチラート、カリウムユレチラート、リオウムエチラートの組みアルコラート、ナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムアミドの組みアミド。水素ナトリウム、水素カリウム、水素ナトリウムの組み水酸化物或いは既存未開発においてある組み化合物を生成する剤例えばアルカリ金属炭酸イオンこれらとの反応性、官能基、有機物、過酸化物も使用できる。

化合物Ⅰ、化合物Ⅱ或いはこれらの組合物とアカルリ金属を含む導体との反応で使用する有機溶剤として、ベンゼン、

トルエン、キシレン、モノエチルジメチルアミン、トリクロロベンゼン、二トロベンゼン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、アトラクタロルエタン、テカリシン、ジフェニルエーテル、好ましくは酸性の有機溶剤。例えばメタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール等の低級脂肪族アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、エタノールアミン、エテレンジアミン、ジメチルアミン、モノリシン、ビペリジン、ヒリシン、キルフォリン、ジメチルアセトアミド、ジメチルカルバミド、フルブリルアルコール、ジオキサン、デトロヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキド等が挙げられるが、更に、これらの有機溶剤に水が入つていてもよい。

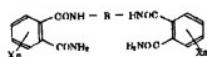
本発明において、化合物(I)、化合物(II)及びこれらの混合物と

アルカリ金属を含む塩基との反応は、一般に極めて速いので、常温で10~60分間搅拌すれば終了するが、浴剤として極水性的芳香族アルコールを使用したり、メタノール、エタノールの如き溶解能力の小さい溶剤を使用した場合には、50℃以上に加热して1~5時間搅拌する必要がある。

アルカリ金属を含む塩基と反応させたのち、鉱料を割出せるために使用する石鹼としては、塩基、液状、固形の如き試験が、酸性の如き低級脂肪族カルボン酸が挙げられるが、好適には酢酸が使用できる。

本発明の鉱料となる化合物(I)は、無水フタル酸或いは芳香族1~4個のハロゲンを有するハロゲン化無水フタル酸ヒドロキシン、芳香族ジアミン或いは環状ジアミンとを前記の如きを脱水剤中塩基化リソ、三塩化リソ、塩化オキソル、鉄酸クロリドの如き塩基剤で結合し、更にこれにフランニアガスを加えふか風あるいは直接アンモニアガスを吹き込むかすることにより得られることによつても構成される。

られる一般式



(式中、X、R、R'は前記と同じ)で表わされるジ酸アミド化合物をジメチルホルムアミド、ジメチルアミン、ビペリジン、ビペリジンの如き溶剤中或いはこれらを触媒とした有機溶剤中で常温以下の低温、好ましくは0℃以下でオキシ塩基化リソ、五塩化リソ、エヌグリ、塩化オキソル、ベンゾイルクロリド、ベンゼンスルホン酸クロリドおよびこれらの混合のがわりに異臭で或き代文式無水硫酸銅を作用させることにより得られるし、芳香族に0~4個のハロゲンを有する2-シアノ-1-安息香酸ハロケニドヒドロキシン、芳香族ジアミン或いは複数種ジアミンとをベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロエタン、テトクロロエタンの如き不活性有機溶剤中で融合す

ることによつても構成される。

化合物(II)の鉱料として使用する芳香族ジアミン或いは複数種ジアミンとしては、従来イソイソドリノン鉱料の鉱料として用いられたジアミンがいずれも使用可許であり、このようなジアミンとしては、0-、m-、p-フェニレンジアミン、ベンジン、0-ダイアミニン、0-、m-トリジン、3、3'-ジクロロベンジン、4、4'-ジアミジフェニルメタン、3、3'-シクロ-4、4'-ジアミノシフェニルメタン、4、4'-ジアミノジフェニルエーテル、1、5-ジアミノナフタレン、2、2'-ジアミノジフェニル、2、6-ジアミノトルエン、2、4-ジアミノビリジン、2、6-ジアミノベンズナゾール等が挙げられる。

また、本発明の鉱料となる化合物(II)は水を加熱すると融けないは水、アルコール等、能動溶剂有機溶剤、芳香族アルコール等の溶剤中で溶解すれば構成される。

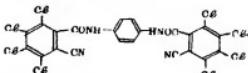
本発明の方法では、化合物Ⅱを単離することなく化合物Ⅰと化合物Ⅱの混合物であつてもフルカリモニウムを含む塩基と反応し、ついで水又は酸で処理すればイソイントリノン酸誘導体が得られる。

次に化合物Ⅰ及び化合物Ⅱの製造のしくみを参考例IC示す。

参考例 [化合物Ⅰの製法]

1-フェニレンジアミン 5.4 g をジメチルホルムアミド 9.0 mL IC 水浴で複数回溶解。5.0 ℃以下に保ちながらナトラカルボン酸水アミド 5.0 mL を加え、1時間攪拌する。ついで三塩化リン 4.4 mL を徐々に滴下し、更に同温度で2時間攪拌する。析出した化合物を吸引して、2.8 割収率アミノキ酸水 8.0 5.6 mL を残りに加え、5.0 ℃で4時間攪拌すると白色結晶物が析出する。この粗品を1.5 mL の水に注ぎ、氷浴する。白色粗結晶再び2.4 mL の水に熱湯し、9.0 ℃で1時間攪拌したのち熱湯過し、充分に乾燥する。収量は 3.2 g であつた。この化合物 1.36 g

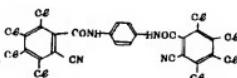
をジメチルホルムアミド 5.0 mL に分散させたのち 0 ℃まで冷却し、同温度で保つたままでオキシ塩化リン 1.14 g を滴下し、更に 3 時間攪拌する。析出物を冰水中に取り出し、氷浴し、十分水洗し乾燥すると黄色の化合物 1.25 g を得る。この化合物を臭化カリウムと混ぜて得た赤外線吸収スペクトルを図-1 に示すがこの化合物は構造式



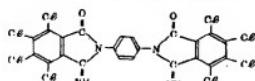
であらわされる化合物であつた。

参考例 [化合物Ⅱの製法]

構造式



であらわされる化合物 1.28 g をサリエン 1.0 mL 中で酸性下で1時間攪拌し、放置後アルカリ性と変換すると黄色の化合物 1.27 g を得る。この化合物を臭化カリウムと混ぜて得た赤外線吸収スペクトルを図-2 IC 示す。この化合物は構造式

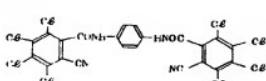


であらわされる化合物であつた。

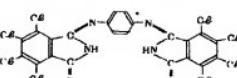
以下、実験例を併せて本発明を説明するが、特に記載のない限り他及びものはそれぞれ重曹粉、青酸カリを添加す。

実験例 /

構造式



であらわされる化合物 1.28 g をジメチルホルムアミド 6.0 mL 中 6.0 ~ 7.0 ℃で加熱分散し、冷却後 1.0 ~ 1.5 ℃で 1.4% ナトリウムメテラート・メタノール溶液 1.6 mL を徐々に滴下し、同温度で 1 時間攪拌する。この後、9.0% 酸溶剤 5 mL を 1.5 ~ 2.0 ℃で滴下し、同温度で 1 時間攪拌した後、1.20 ~ 1.30 ℃で 2 ~ 3 時間攪拌する。放置後、水洗し、乾燥すれば赤味黄色の化合物 1.02 g が得られる。この化合物を酸性下の化合物と赤外線吸収スペクトルを比較したところ、構造式が



であらわされる構造であつた。

この化合物をメシンアルキド樹脂と純肉桂酸としたものをブリキ板 IC 式を付けて 1.20 ℃で焼き付けた後、ナタリ白

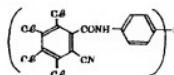
特開昭49-128933 (5)

以下、実施例1から5について操作を行なつたところ、得られた

化合物は実施例1の赤紫色の顔料であつた。

実施例3

構造式



で表わされる化合物1.5部をジメチルカルバミド6部中

6.0～7.0℃で加熱分散し、冷却後1.0～1.5℃で1.4%カ

リウムメタラート2.0部を溶かし冷下し、同温度で1時間攪拌する。

9.0%酢酸溶液5部を1.5～2.0℃で滴下し、同温度で1時間攪拌した後、1.10～1.20℃で2～3時間攪拌す

る。蒸発後、冷水で洗浄、乾燥すると赤色の化合物

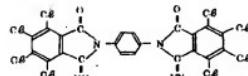
1.12部を得る。これは赤外線吸収スペクトルから構造式

メラミンアルキド顔料を吹き付け、1.40℃、1.60℃で
焼き付けてプリード試験を行なつたが、いずれもフリードし
なかつた。

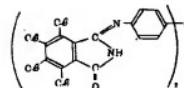
次にこの顔料を顔料の1.0倍量のチタン白とともにメラミン
アルキド樹脂と練りして顔料としたものをプリードに吹
き付け1.2～1.3℃で焼き付けて赤色試料とし、耐候性を調べた
結果、極めて優秀であつた。

実施例2

構造式

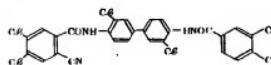


で表わされる化合物1.2部をジメチルカルバミド6部中
中温域で1時間攪拌した後、5～1.0℃で固体のナトリウム
エテラート2.8部を投入し、同温度で1時間攪拌する。



で表わされる顔料であつた。

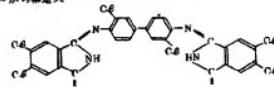
実施例4



で表わされる化合物1.2.9部をイソブロピルアルコール
1.0部中6.0～7.0℃で加熱分散し、冷却後1.0～1.5℃
で固体のナトリウムエテラート2.8部を投入し、同温度で
3.0分攪拌する。ついで9.0%酢酸溶液5部を1.0～1.5℃
で滴下し、同温度で1時間攪拌した後8.0～9.0℃で1時間
攪拌する。加熱後、冷水で洗浄、乾燥すると青紫色の

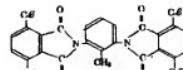
化合物が1.0.3部得られる。これは、赤外線吸収スペクト

ルから構造式



で表わされる顔料であつた。

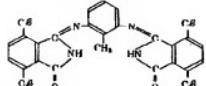
実施例5



で表わされる化合物1.0.3部をジメチルカルバミド5.0部
とメタノール5.0部の混合溶媒中6.0～7.0℃で加熱分散し、
冷却後酢酸5.0%水溶液ナトリウム水溶液7.5部を徐々に
滴下し、同温度で2時間攪拌する。
ついで9.0%酢酸溶液6部を1.5～2.0℃で滴下し、同温度

特開昭49-128933 (6)

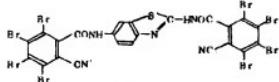
で30分搅拌したのち、80～90°Cで1時間搅拌する。放冷後、沪過し、水で洗浄すると青緑黄色の化合物が2.5g得られる。この化合物は赤外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる物質であつた。

実施例6

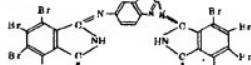
構造式



で表わされる化合物2.1gをエチレングリコール&ノメチルエーテル100ml中搅拌して2時間搅拌し、次いで5～60°Cに冷却して14%ナトリウムメチラートメタノール溶液

1.6mlを徐々に滴下する。同温度で30分搅拌後70～80°C

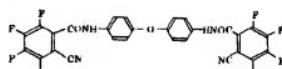
で1時間搅拌し、放冷後丹波し水で洗浄すると黄色の化合物が1.5g得られる。この化合物は赤外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる物質であつた。

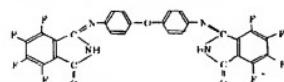
実施例7

構造式



で表わされる化合物1.2gをジオキサン80ml中60～70°Cで加热溶解し、冷却後1.0～1.5mlで5%水酸化ナト

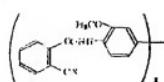
リウムメタノール溶液52mlを徐々に滴下する。同温度で1時間搅拌後9.0%濃塩酸6mlを滴下する。放下搅拌後1時間搅拌し、ついで70～80°Cで1時間搅拌し、取栓移却し、水洗、乾燥すると黄色の化合物9.6gが得られる。この化合物は赤外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる物質であつた。

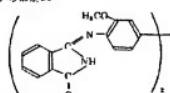
実施例8

構造式



で表わされる化合物9.1gをピリジン60ml中搅拌して1時間

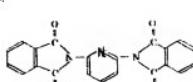
搅拌後、冷却して5～10°Cでリテクミド1部を投入する。同温度で1時間搅拌後5.7%濃塩酸水溶液50mlを滴下し、ついで1時間搅拌したのち沪過し、水洗、乾燥すると黄色の化合物5.6gが得られる。この化合物は赤外線吸収スペクトルから構造式



で表わされる物質であつた。

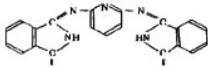
実施例9

構造式



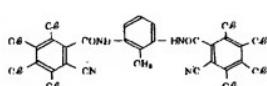
で表わされる化合物7.3gを十分搅拌し、メタノール100ml

IC触発する。金剛ナトリウム 0.2 部を投入したのち直流水
3 時間操作する。水をしたのち、ギ酸 4mM を滴下し、更に
安息香酸で時間操作し、剥離、水洗、乾燥すると背面黄色の化
合物を得た。この化合物は赤外線吸収スペクトルから差異式



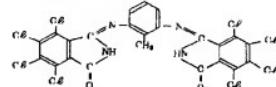
でさわざれる懸念であつた。

案例分析 1.0



イソプロピルアルコール 30 部の混合液中に 6.0 ~ 7.0 g で

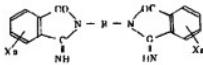
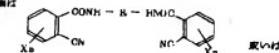
特開昭49-128933 (7)
 加熱分散し、酢酸錠 1.0～1.5 g を 8% ナトリウムメタ
 ノート 8 倍を漬下する。同濃度で 5 分攪拌したのち 9.0% 酢
 濃度錠 6 頁を漬下し、更に 8.0～9.0 g で 1 時間掻拌後、せ
 きなし、戻す。水洗すると青緑色の化合物 1.0 g 錠が得られ
 る。この化合物は構造既知の化合物と赤外線吸収スペクトル
 を比較したところ構造式



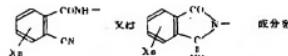
で終わられるか判りあつた。

以上の実験結果を説明したものは各組成の割合を合わせて
よつて多量のイソイントリノン酸が得られるが、そのうちい
くつかの例を次の第1表に示す。

第 1 構造

代序



4-2 図 1-H- 成分を第 3 和は付された酸の色調を表す

第 1 表	
	X-12
	X-13

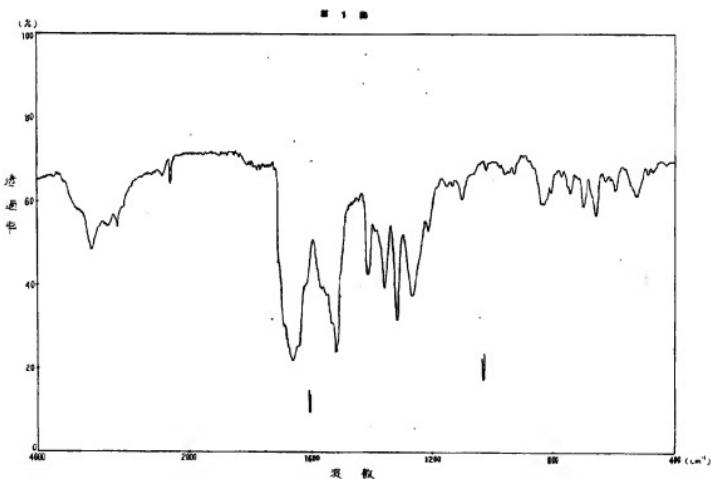
	重要組合	質譜性質
	*	
	*	
	*	重
	*	重
	*	中
	*	中
	*	中
	*	質譜性質

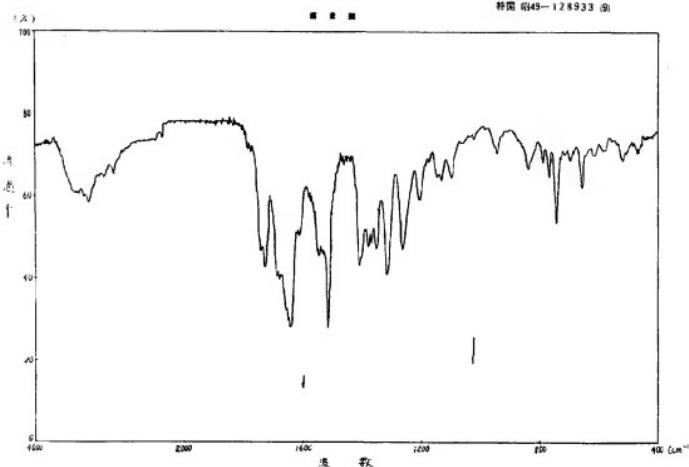
		無色
		赤味黄色
		無色
		赤味黄色

4. 図面の簡単な説明

図一 1 及び図一 2 は参考例で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル図を載ます。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社





c 前記以外の発明者

住所 埼玉県戸田市本町5-5-22

氏名 篠木 茂 先

住所 東京都板橋区舟橋2-31-8

氏名 篠木 邦 譲